

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 1 260 536 A1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

**D3**

(43) Veröffentlichungstag:  
27.11.2002 Patentblatt 2002/48

(51) Int Cl.7: **C08G 65/332**, C08L 71/02,  
C08F 290/06, C04B 24/26

(21) Anmeldenummer: **02009117.9**

(22) Anmeldetag: **24.04.2002**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: **22.05.2001 DE 10125238**

(71) Anmelder: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Kroner, Matthias, Dr.**  
67304 Eisenberg (DE)  
• **Büchner, Karl-Heinz**  
68804 Altlussheim (DE)  
• **Brodt, Gregor, Dr.**  
64646 Heppenheim (DE)

(54) **Wasserlösliche Polymerisate von Estern aus Acrylsäure, Methacrylsäure und Alkylpolyalkylenglykolen**

(57) Wasserlösliche Polymerisate von Estern aus Acrylsäure, Methacrylsäure und Alkylpolyalkylenglykolen, erhältlich durch azeotrope Veresterung einer Mischung von Acrylsäure (A), Methacrylsäure (B) und einem Alkylpolyalkylenglykol (C) mit einem Molgewicht  $M_w$  von 350 bis 4000, in der das Molverhältnis von (A) zu (C) 0,1 bis 4 : 1, das Molverhältnis von (B) zu (C) 1 bis 5 : 1 und das Molverhältnis der Summe von (A) und (B) zu (C) 2 bis 6 : 1 beträgt, in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels, das mit Wasser ein Azeotrop bildet, zu mindestens 85 Gew.-%, bezogen auf das Al-

kylpolyalkylenglykol, und anschließende radikalische Polymerisation des bei der Veresterung erhaltenen Gemisches in wäßrigem Medium, wobei man das organische Lösungsmittel während der Polymerisation azeotrop aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert und das abdestillierte Wasser in das Gemisch zurückführt oder durch Zufuhr von frischem Wasser ersetzt, sowie Herstellung und Verwendung dieser Polymerisate als Zusatz zu zementösen Systemen.

**EP 1 260 536 A1**

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft wasserlösliche Polymerisate von Estern aus Acrylsäure, Methacrylsäure und Alkylpolyalkylenglykolen, welche erhältlich sind durch azeotrope Veresterung einer Mischung von Acrylsäure (A), Methacrylsäure (B) und einem Alkylpolyalkylenglykol (C) mit einem Molgewicht  $M_w$  von 350 bis 4000, in der das Molverhältnis von (A) zu (C) 0,1 bis 4 : 1, das Molverhältnis von (B) zu (C) 1 bis 5 : 1 und das Molverhältnis der Summe von (A) und (B) zu (C) 2 bis 6 : 1 beträgt, in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels, das mit Wasser ein Azeotrop bildet, zu mindestens 85 Gew.-%, bezogen auf das Alkylpolyalkylenglykol, und anschließende radikalische Polymerisation des bei der Veresterung erhaltenen Gemisches in wäßrigem Medium, wobei man das organische Lösungsmittel während der Polymerisation azeotrop aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert und das abdestillierte Wasser in das Gemisch zurückführt oder durch Zufuhr von frischem Wasser ersetzt.

**[0002]** Außerdem betrifft die Erfindung die zur Herstellung der Polymerisate sowie ihre Verwendung als Zusatz zu zementösen Systemen, insbesondere als Verflüssiger und Mahlhilfsmittel.

**[0003]** Wasserlösliche Polymerisate auf Basis von Polycarbonsäure-Alkylpolyalkylenglykol-Estern sind aufgrund ihrer besonders guten Dispergierung von Zement in wäßrigen Suspensionen von zunehmendem technischen Interesse für die Bauindustrie, wo sie als Betonverflüssiger eingesetzt werden. Sie lösen dabei die bisherigen Betonverflüssiger auf Basis von Melamin- oder Naphthalin-Formaldehyd-Sulfonaten ab, da sie eine bedeutend höhere Dispergierfähigkeit besitzen.

**[0004]** Bei den bislang bekannten Polycarbonsäure-Alkylpolyethylenglykol-Estern besteht noch der Nachteil, daß sie in der Regel nicht breit anwendbar sind, sondern jeweils nur für bestimmte Zementarten wirksam sind.

**[0005]** Aus der EP-A-989 108 sind Dispergiermittel für Beton auf Basis polymerer Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure und Methylpolyethylenglykol bekannt, die durch azeotrope Veresterung von Acrylsäure oder Methacrylsäure und Methylpolyethylenglykol in Cyclohexan, anschließenden Ersatz des Cyclohexans durch zugesetztes Wasser mittels azeotroper Destillation und Polymerisation der erhaltenen 80 gew.-%igen wäßrigen Esterlösung in Wasser hergestellt werden. Es handelt sich hierbei um einen dreistufigen Herstellungsprozeß, bei dem im Destillationsschritt auch Probleme mit der Verunreinigung der Apparatur durch mitabdestillierte (Meth)Acrylsäure auftreten, weshalb die Zuführung eines Polymerisationsinhibitors in den Kühler erforderlich ist. Außerdem zeigen die auf diese Weise erhaltenen Verbindungen nichtzufriedenstellende Anwendungseigenschaften.

**[0006]** In der EP-A-931 799 werden Dispergiermittel für Beton beschrieben, die sich von den erfindungsgemäßen Polymerisaten durch die Zusammensetzung unterscheiden und durch Polymerisation von 48 Teilen Butylpolyethylenglykolmethacrylat, 45 Teilen Butylpolyethylenglykolacrylat (Molgewicht des Butylpolyethylenglykols jeweils 5792), 2 Teilen Methacrylsäure und 5 Teilen Acrylsäure erhalten werden.

**[0007]** Die ältere deutsche Patentanmeldung 199 57 177.5 betrifft Dispergiermittel auf Basis polymerer Ester von Methacrylsäure und Methylpolyethylenglykol.

**[0008]** Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Betonverflüssiger bereitzustellen, die sich durch vorteilhafte Anwendungseigenschaften, insbesondere durch breite Einsatzbarkeit für unterschiedliche zementöse Systeme, unabhängig von deren Herkunft und Zusammensetzung, auszeichnen und auf wirtschaftliche Weise herzustellen sind.

**[0009]** Demgemäß wurden die eingangs definierten wasserlöslichen Polymerisate von Estern aus Acrylsäure, Methacrylsäure und Alkylpolyalkylenglykolen gefunden.

**[0010]** Weiterhin wurde das hierdurch definierte Verfahren zur Herstellung der Polymerisate gefunden.

**[0011]** Nicht zuletzt wurde die Verwendung der Polymerisate als Zusatz zu zementösen Systemen gefunden.

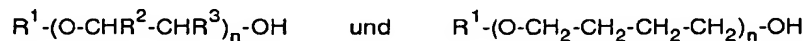
**[0012]** Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisate wird ein Gemisch von Acrylsäure (A), Methacrylsäure (B) und Alkylpolyalkylenglykol (C) eingesetzt, das einer vorzugsweise sauer katalysierten, azeotropen Veresterung unterworfen wird. In diesem Gemisch liegen die Komponenten in folgenden Mengen vor: Das Molverhältnis von (A) zu (C) beträgt 0,1 bis 4 : 1, bevorzugt 0,5 bis 2 : 1, das Molverhältnis von (B) zu (C) liegt bei 1 bis 5 : 1, vorzugsweise bei 1 bis 4 : 1. Das Molverhältnis der Summe von (A) und (B) zu (C) beträgt dabei 2 bis 6 : 1, insbesondere 2,5 bis 5 : 1. Die überschüssige, nicht mit dem Alkylpolyalkylenglykol reagierende Acrylsäure (A) und Methacrylsäure (B) verbleiben in der bei der Veresterung erhaltenen Mischung und reagieren als Comonomere bei der anschließenden radikalischen Polymerisation. Manchmal kann es von Vorteil sein, wenn zur Veresterung zusätzlich zu Acrylsäure (A) und Methacrylsäure (B) bis zu 0,5 mol einer weiteren monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure, wie Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid oder Fumarsäure, eingesetzt werden. Bevorzugt wird die Veresterung jedoch in Abwesenheit dieser Säuren vorgenommen.

**[0013]** Die azeotrope Veresterung von Acrylsäure (A) und Methacrylsäure (B) mit dem Alkylpolyalkylenglykol (C) erfolgt in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels, das mit Wasser ein Azeotrop bildet, und kann nach an sich bekannten Verfahren vorgenommen werden. Das organische Lösungsmittel wird dabei auch als Schleppmittel bezeichnet. Bei der azeotropen Veresterung wird das bei der Reaktion entstehende Wasser azeotrop aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

**[0014]** Die Veresterung wird mindestens soweit geführt, bis ein Umsatz von 85 Gew.-%, vorzugsweise mindestens

90 Gew.-%, bezogen auf das Alkylpolyalkylenglykol (C), erreicht ist. Der Umsatz kann dabei anhand der Abnahme der Säurezahl ((Meth)Acrylsäure) oder der OH-Zahl (Alkylpolyalkylenglykol) des Reaktionsgemisches verfolgt werden. Außerdem besteht nach der Polymerisation die Möglichkeit, mit Hilfe von Gelpermeationschromatographie-Untersuchungen (GPC) den unveresterten Anteil an Alkylpolyalkylenglykol (C) neben dem Polymer zu ermitteln.

**[0015]** Als veresterndes Alkylpolyalkylenglykol (C) eignen sich erfindungsgemäß insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formeln



in denen die Variablen folgende Bedeutung haben:

$R^1$   $C_1$ - $C_{50}$ -Alkyl, bevorzugt  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, oder  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkylphenyl;

$R^2, R^3$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl;

$n$  5 bis 90.

**[0016]** Das Molgewicht  $M_w$  der Alkylpolyalkylenglykole (C) beträgt 350 bis 4000, bevorzugt 500 bis 2000, besonders bevorzugt 750 bis 1500 und ganz besonders bevorzugt etwa 1000.

**[0017]** Besonders bevorzugt werden Alkylpolyethylenglykole und ganz besonders bevorzugt Methylpolyethylenglykole der genannten Molgewichte eingesetzt.

**[0018]** Weiterhin sind als Alkylpolyalkylenglykol (C) auch Alkyl- (insbesondere Methyl)-polyalkylenglykole geeignet, die Einheiten von Propylenoxid und/oder Butylenoxid in Kombination mit Einheiten von Ethylenoxid enthalten. Gleiche Einheiten können dabei blockweise oder statistisch angeordnet sein.

**[0019]** Beispiele hierfür sind Methylpolyalkylenglykole, die durch Anlagerung von Ethylenoxid und Propylenoxid an einwertige aliphatische Alkohole, insbesondere durch Anlagerung von

5 mol Ethylenoxid und 1 mol Propylenoxid,  
5 mol Ethylenoxid und 3 mol Propylenoxid,  
5 mol Ethylenoxid und 10 mol Propylenoxid,  
10 mol Ethylenoxid und 1 mol Propylenoxid,  
10 mol Ethylenoxid und 3 mol Propylenoxid,  
10 mol Ethylenoxid und 10 mol Propylenoxid,  
20 mol Ethylenoxid und 1 mol Propylenoxid,  
20 mol Ethylenoxid und 3 mol Propylenoxid,  
20 mol Ethylenoxid und 10 mol Propylenoxid,  
25 mol Ethylenoxid und 1 mol Propylenoxid,  
25 mol Ethylenoxid und 3 mol Propylenoxid bzw.  
25 mol Ethylenoxid und 10 mol Propylenoxid

an 1 mol Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol oder Butanol erhältlich sind.

**[0020]** Es kann auch teilverethertes Polytetrahydrofuran eingesetzt werden, das einseitig als Endgruppe eine Alkylgruppe, vorzugsweise eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe, trägt.

**[0021]** Die Wirksamkeit der Copolymerisate im jeweiligen zementösen System kann weiter erhöht werden, wenn Mischungen aus Alkylpolyalkylenglykolen (C) mit unterschiedlichen Molgewichten eingesetzt werden.

**[0022]** Geeignete Mischungen haben beispielsweise folgende Zusammensetzungen:

30 Gew.-% Methylpolyethylenglykol ( $M_w$  350) und 70 Gew.-% Methylpolyethylenglykol ( $M_w$  1000),  
50 Gew.-% Methylpolyethylenglykol ( $M_w$  350) und 50 Gew.-% Methylpolyethylenglykol ( $M_w$  2000),  
70 Gew.-% Methylpolyethylenglykol ( $M_w$  350) und 30 Gew.-% Methylpolyethylenglykol ( $M_w$  4000),  
30 Gew.-% Methylpolyethylenglykol ( $M_w$  500) und 70 Gew.-% Methylpolyethylenglykol ( $M_w$  1000),  
30 Gew.-% Methylpolyethylenglykol ( $M_w$  500) und 70 Gew.-% Methylpolyethylenglykol ( $M_w$  2000),  
30 Gew.-% Methylpolyethylenglykol ( $M_w$  750) und 70 Gew.-% Methylpolyethylenglykol ( $M_w$  1000),  
30 Gew.-% Methylpolyethylenglykol ( $M_w$  750) und 70 Gew.-% Methylpolyethylenglykol ( $M_w$  2000),  
50 Gew.-% Methylpolyethylenglykol ( $M_w$  1000) und 50 Gew.-% Methylpolyethylenglykol ( $M_w$  2000),  
90 Gew.-% Methylpolyethylenglykol ( $M_w$  1000) und 10 Gew.-% Methylpolyethylenglykol ( $M_w$  4000),  
90 Gew.-% Methylpolyethylenglykol ( $M_w$  1000) und 10 Gew.-% Methylpolypropylenglykol ( $M_w$  1350),

90 Gew.-% Methylpolyethylenglykol ( $M_w$  1000) und 10 Gew.-% Methylpolypropylenglykol ( $M_w$  2000) und  
 90 Gew.-% Methylpolyethylenglykol ( $M_w$  1000) und 10 Gew.-% Methylpolyethylenglykol/Methylpropylenglykol-Co-  
 polymer im Molverhältnis  
 90:10 ( $M_w$  1000).

**[0023]** Zweckmäßigerweise wird die Veresterung in Gegenwart eines Katalysators vorgenommen. Als Katalysator können dabei alle organischen und anorganischen Säuren eingesetzt werden. Beispiele für geeignete saure Katalysatoren sind Schwefelsäure, schweflige Säure, Di- und Polyschwefelsäure, Schwefeltrioxid, Methansulfonsäure, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylbenzolsulfonsäuren, Schwefelsäuremonoester von C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkoholen und Alkylpolyalkylenglykolen, Phosphorsäure, phosphorige Säure, unterphosphorige Säure, Polyphosphorsäure, Salzsäure, Perchlorsäure und saure Ionenaustauscher. Bevorzugt sind p-Toluolsulfonsäure und Methansulfonsäure, besonders bevorzugt ist p-Toluolsulfonsäure.

**[0024]** Die Menge an Katalysator, bezogen auf die Summe aus Acrylsäure (A), Methacrylsäure (B) und Alkylpolyalkylenglykol (C), beträgt im allgemeinen bis zu 10 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 7 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%.

**[0025]** Als Schleppmittel bei der Veresterung geeignete organische Lösungsmittel sind aliphatische (isoaliphatische und linearaliphatische), cycloaliphatische, aliphatisch-aromatische und rein aromatische Kohlenwasserstoffe. Der Siedepunkt besonders geeigneter organischer Lösungsmittel liegt in der Regel bei 60 bis 300°C, vorzugsweise bei 70 bis 150°C.

**[0026]** Beispiele für geeignete organische Lösungsmittel sind im einzelnen:

n-Paraffine wie Hexan, Decan, Undecan, Dodecan und Octadecan;

Isoparaffine wie Isooctan, Isodecan, Isododecan, Isohexadecan und Isooctadecan;

Cycloparaffine wie Cyclohexan, Methylcyclohexan und Dimethylcyclohexan;

Aromaten wie Benzol, Toluol, o-, m- und p-Xylol, Xylolgemische, Trimethylbenzol, Tetramethylbenzol, Mesitylen, Ethylbenzol, Isopropylbenzol, n-Butylbenzol und Isobutylbenzol.

**[0027]** Bevorzugt sind dabei Cyclohexan, Methylcyclohexan, Toluol, Xylolgemische und o-Xylol, wobei Toluol besonders bevorzugt ist.

**[0028]** Es können auch technisch verfügbare, einen Siedebereich aufweisende Mischungen aus verschiedenen organischen Lösungsmitteln verwendet werden. Solche Mischungen werden auch als Spezialbenzine, Petroleumbenzine, Siedegrenzenbenzine, Naphtha und Petroetherfraktionen bezeichnet. Sie fallen oft als Raffineriefractionen an und können durch Oligomerisierungen und Hydrierungen gezielt aus Steamcracker-Olefinen hergestellt werden. Beispiele für solche Siedegrenzenbenzine sind Benzine mit Siedebereichen von 90 bis 100°C, 100 bis 140°C und 140 bis 160°C. Die Fraktionen können je nach Herkunft rein linearaliphatisch, rein isaliphatische, rein aliphatisch-aromatische oder rein aromatische Bestandteile enthalten.

**[0029]** Übersichten zu den technisch zugänglichen Kohlenwasserstoffgemischen sind zu finden in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 1995, Vol. 13, Seiten 744 ff, Kapitel Hydrocarbons, und Vol. 12, Seiten 126 ff, Kapitel Fuels, sowie Seiten 341 ff, Kapitel Gasoline; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1989, Vol. A13, Seiten 227-281, im Kapitel Hydrocarbons, und Vol. A16, Seiten 719-755, im Kapitel Motor Fuels.

**[0030]** Das Schleppmittel bildet zusammen mit Wasser ein azeotropes Gemisch, das in der Regel einen Siedepunkt unter dem des niedriger siedenden Bestandteils aufweist. Die Siedepunkte der azeotropen Gemische liegen bevorzugt im Bereich von 70 bis 130°C.

**[0031]** Der Anteil an Schleppmittel in der Reaktionsmischung beträgt üblicherweise 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus Acrylsäure (A), Methacrylsäure (B) und Alkylpolyalkylenglykol (C). Die Menge an Schleppmittel wird dabei erfindungsgemäß vorteilhaft so gewählt, daß das Schleppmittel in der Reaktionsmischung einen Siedepunkt von 100 bis 150°C, vorzugsweise 110 bis 140°C, besitzt. Die Siedepunkte der Azeotrope und der Schleppmittel sind in der bei der Veresterung vorliegenden Mischung meist höher als die der reinen Substanzen.

**[0032]** Um das einseitig endgruppenverschlossene Alkylpolyalkylenglykol (C) während der Veresterung vor oxidativem Abbau zu schützen, können gewünschtenfalls Reduktionsmittel zugesetzt werden. Geeignete Reduktionsmittel sind z.B. Phosphorverbindungen wie hypophosphorige Säure und phosphorige Säure und Schwefelverbindungen wie Schwefeldioxid, Thiosulfat und Dithionit. Selbstverständlich können auch Reduktionsmittelmischungen zum Einsatz kommen.

**[0033]** Wenn Reduktionsmittel eingesetzt wird, dann beträgt die Menge im allgemeinen bis zu 5 Gew.-%, bevorzugt bis 2 Gew.-%, bezogen auf Alkylpolyalkylenglykol (C).

**[0034]** Um eine vorzeitige Polymerisation von Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureester und Methacrylsäureester

zu verhindern, werden dem bei der Veresterung eingesetzten Gemisch vorteilhaft übliche Polymerisationsinhibitoren wie Phenothiazin, Hydrochinonmonomethylether oder Di-tert.-butyl-p-kresol zugesetzt.

[0035] In der Regel liegt die Inhibitormenge bei 0,001 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise bei 0,005 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf Acrylsäure und Methacrylsäure.

[0036] Die Veresterung wird üblicherweise bei 80 bis 200°C, bevorzugt bei 90 bis 170°C und besonders bevorzugt bei 110 bis 140°C durchgeführt.

[0037] Zweckmäßigerweise wird die Veresterung unter inerten Bedingungen vorgenommen. Vorteilhaft leitet man während der Veresterung einen Stickstoffstrom durch die Reaktionsmischung, wodurch das Abdestillieren des Azeotrops unterstützt wird. Bevorzugt leitet man pro h das 0,1 bis 5-fache, insbesondere das 0,5 bis 2-fache Volumen des Reaktorinhalts an Stickstoff durch die Reaktionsmischung.

[0038] Verfahrenstechnisch geht man vorteilhaft so vor, daß man das Azeotrop in einem Wärmetauscher kondensiert und in einem Phasentrenngefäß in eine obere organische Phase und eine untere Wasserphase trennt. Durch eine entsprechende Rohrleitungsführung leitet man die organische Phase wieder in den Veresterungsreaktor zurück. Als Veresterungsreaktor eignen sich dabei alle üblicherweise verwendeten Destillationsapparate, z.B. Rührkesselreaktoren, Blasendestillationsapparate mit und ohne Umwälzkreis, Dünnschichtverdampfer, Fallfilmverdampfer und Rohrbündelverdampfer. Der Verlauf der Veresterung kann verfolgt werden, indem die gebildete Menge Wasser, die Säurezahl und/oder die OH-Zahl des Reaktionsgemisches an Proben titrimetrisch ermittelt wird.

[0039] Die Veresterung wird so weit geführt, bis die Wassermenge nicht mehr zunimmt bzw. die Säurezahl oder OH-Zahl nicht mehr abnimmt. In Abhängigkeit vom Alkoxylierungsgrad des Alkylpolyalkylenglykols (C) benötigt man hierfür unterschiedliche Zeiten. Je höher der Alkoxylierungsgrad ist, um so länger dauert die Veresterung.

[0040] Das organische Lösungsmittel kann nach abgeschlossener Veresterung in der Veresterungsmischung verbleiben. Üblicherweise enthalten die Mischungen 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-%, organisches Lösungsmittel.

[0041] Die erhaltenen Veresterungsmischungen enthalten üblicherweise weiterhin neben Katalysator und Inhibitoren folgende Monomere, die bei der anschließenden radikalischen Polymerisation reagieren können: Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäure-Alkylpolyalkylenglykol-Ester und Methacrylsäure-Alkylpolyalkylenglykol-Ester sowie Polyalkylenglykoldiacrylsäure- und Polyalkylenglykoldimethacrylsäure-Ester in Mengen unter 5 Gew.-%, bevorzugt unter 3 Gew.-%.

[0042] Die erhaltenen flüssigen Veresterungsmischungen sind lagerfähig, ohne Hydrolyse zu zeigen. Für die anschließende Polymerisation können sie ohne vorherige Reinigungsoperation eingesetzt werden.

[0043] Die radikalische Polymerisation der Veresterungsmischung erfolgt in wäßrigem Medium, wobei gleichzeitig das organische Lösemittel durch azeotrope Destillation aus dem Polymerisationsreaktor entfernt wird.

[0044] Im Gegensatz zu den in den EP-A-989 108 und 931 799 beschriebenen Polymerisationsverfahren ist beim erfindungsgemäßen Verfahren während der gesamten Polymerisation immer organisches Lösungsmittel in kleinen Mengen anwesend und beeinflusst damit die Löslichkeit und das Polymerisationsverhalten der Monomeren positiv. Die Mengen an organischem Lösungsmittel sind annähernd konstant, da das organische Lösungsmittel ständig durch das Veresterungsprodukt in den Polymerisationsreaktor eingetragen wird und gleichzeitig durch azeotrope Destillation ständig aus dem Reaktor entfernt wird. Es bildet sich somit während der Polymerisation eine Gleichgewichtskonzentration an organischem Lösungsmittel von etwa 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das wäßrige Polymerisationslösung, aus.

[0045] Als Polymerisationsinitiator können alle bekannten wasserlöslichen Peroxo- und Azoinitiatoren eingesetzt werden. Besonders bevorzugte Polymerisationsinitiatoren sind Wasserstoffperoxid und Natrium-, Kalium- und Ammoniumperoxodisulfat. Die Mengen an Initiator betragen üblicherweise 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren.

[0046] Das Molgewicht der Polymerisate kann vorteilhaft mit Hilfe von Polymerisationsreglern gezielt eingestellt werden, die Anwesenheit von Polymerisationsreglern ist jedoch nicht erforderlich. Als Polymerisationsregler werden vorzugsweise wasserlösliche Schwefel-, Stickstoff- und Phosphorverbindungen verwendet. Beispiele für besonders geeignete Initiatoren sind Natriumhydrogensulfid, Natriumdisulfid, Natriumsulfid, Natriumthiosulfat, Natriumhypophosphit, phosphorige Säure, Mercaptopropionsäure, Mercaptoessigsäure, Mercaptoethanol und Alkalimetallsalze der genannten Säuren. Selbstverständlich können auch Mischungen der genannten Polymerisationsregler verwendet werden. Wenn ein Polymerisationsregler eingesetzt wird, liegen die verwendeten Mengen in der Regel bei 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt bei 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere.

[0047] Die Polymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Bei einer Batch-Fahrweise legt man zweckmäßigerweise Wasser als Polymerisationsmedium in einem Kessel vor, der mit Mischvorrichtung, Rückflußkühler und Wasserabscheider ausgestattet ist, erhitzt es auf die Polymerisationstemperatur und gibt nach dem Starten der Polymerisation kontinuierlich oder absatzweise das Veresterungsgemisch, Initiator und gegebenenfalls Regler zu.

[0048] Die Polymerisation kann bei Normaldruck, unter erhöhtem Druck oder auch unter vermindertem Druck durchgeführt werden.

**[0049]** Die Polymerisation erfolgt immer unter Sieden des Reaktionsgemisches.

**[0050]** Das durch die azeotrope Abdestillation des organischen Lösungsmittels ständig mitabdestillierte Wasser wird zurückgeführt oder durch Zufuhr von frischem Wasser ersetzt. Dadurch wird gewährleistet, daß die Menge an Wasser im Reaktionsgemisch während der Polymerisation praktisch konstant bleibt und sich in der Regel 20 bis 70 gew.-%ige, vorzugsweise 30 bis 50 gew.-%ige, Polymerisationslösungen bilden. Das im Veresterungsgemisch vorliegende organische Lösungsmittel verteilt sich im Polymerisationsreaktor auf eine relativ große Fläche und wird daher rasch aus dem System entfernt, wodurch sich die oben genannte Gleichgewichtskonzentration einstellt.

**[0051]** Das Azeotrop wird wie bei der Veresterungsreaktion kondensiert und in zwei Phasen getrennt. Die organische Phase kann vorteilhaft bei der Veresterung wiederverwendet werden. Sollte eine Reinigung notwendig sein, so kann beispielsweise eine Flüssig/flüssig-Extraktion mit Wasser durchgeführt werden. Das organische Lösungsmittel kann zur Reinigung jedoch auch destilliert oder einer Wasserdampfdestillation unterzogen werden.

**[0052]** Bei der oben beschriebenen Batch-Fahrweise kann man die Monomeren, den Initiator und gegebenenfalls den Regler dem Reaktor in 1 bis 20 h, insbesondere in 2 bis 10 h, zuführen. Nach Beendigung der Dosierung polymerisiert man das Reaktionsgemisch üblicherweise noch 0,1 bis 10 h, bevorzugt 0,5 bis 3 h, nach. Vorzugsweise führt man die Nachpolymerisation unter Sieden des Reaktionsgemisches durch. Dabei können gegebenenfalls Reste an organischem Lösungsmittel aus dem Polymerisationsgemisch herausdestilliert werden.

**[0053]** Nach der Polymerisation beträgt der Anteil an organischem Lösungsmittel in der wäßrigen Polymerisationslösung vorzugsweise < 100 ppm. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es sogar möglich, das organische Lösungsmittel vollständig aus der bei der Polymerisation erhaltenen Mischung zu entfernen, so daß die Restgehalte an organischem Lösungsmittel von 0 bis 50 ppm, meistens 1 bis 30 ppm, betragen.

**[0054]** Um die Raum-Zeit-Ausbeute bei der Polymerisation durch ein schnelleres azeotropes Abdestillieren des organischen Lösungsmittels zu erhöhen, kann es vorteilhaft sein, Stickstoff oder Wasserdampf durch den Polymerisationsreaktor zu leiten.

**[0055]** Zur Neutralisation des Acrylsäure und Methacrylsäure als Comonomere enthaltenden Polymerisats kann man vor, während oder bevorzugt nach der Polymerisation eine Base zusetzen. Hierfür können alle basisch reagierenden Verbindungen verwendet werden. Geeignet sind z.B. Alkalimetalloxide, -hydroxide, -carbonate und -hydrogencarbonate, wobei die Kalium- und vor allem die Natriumverbindungen bevorzugt sind, Erdalkalimetalloxide und -hydroxide, insbesondere die Magnesium-, Calcium- und Bariumverbindungen, Aluminiumhydroxid, Eisenhydroxid, Eisenoxid, Ammoniak und Amine wie Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Butylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin und Morpholin. Bevorzugt wird Natriumhydroxid, insbesondere in Form von 10 bis 50 gew.-%igen wäßrigen Lösungen, zur Neutralisation eingesetzt.

**[0056]** Das Molgewicht  $M_w$  der erfindungsgemäßen Polymerisate beträgt in der Regel 1000 bis 100 000, bevorzugt 5000 bis 50 000.

**[0057]** Die erfindungsgemäßen Polymerisate eignen sich hervorragend als Zusatz für zementöse Systeme, insbesondere für Mörtel und Beton. Die Einsatzmenge der erfindungsgemäßen Polymerisate beträgt dabei üblicherweise 0,1 bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf das zementöse System.

**[0058]** Die erfindungsgemäßen Polymerisate haben hervorragende Wirkung als Betonverflüssiger. Ihre Zusammensetzung kann gezielt auf das jeweilige zementöse System abgestimmt werden. Sie sind daher breit einsetzbar sowohl für verschiedene zementöse Systeme, unabhängig von deren Herkunft, Herstellung, Zusammensetzung und Zuschlägen wie Sand, Kies und Feinzuschlägen, als auch bei niedrigen und hohen Temperaturen, also im Winter und im Sommer, und unterschiedlichster Wasserqualität.

**[0059]** Sie können dem zementösen System als Pulver, Granulat, Schmelze oder als wäßrige Lösung (meist 30 bis 60 gew.-%ig) vor, während oder nach der Mahlung zugemischt werden.

**[0060]** Bei Zumischung vor der Mahlung der gebrannten Zementklinker zeigen sie gute Eigenschaften als Mahlhilfsmittel während des Mahlprozesses und bei der mechanischen Zerkleinerung des zementösen Systems.

## Beispiele

### A) Herstellung von erfindungsgemäßen Polymerisaten

**[0061]** Der Umsatz bei der Veresterung wurde NMR-spektroskopisch bestimmt. Der K-Wert der Polymerisate wurde nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, Seiten 58-64 und 71-74 (1932) in wäßriger Lösung bei einem pH-Wert von 7, einer Temperatur von 25°C und einer Konzentration des Natriumsalzes des Polymerisats von 1 Gew.-% bestimmt.

#### Ester 1

**[0062]** In einem 2 l-Reaktor mit Gaseinleitungsrohr und Wasserabscheider wurde ein Gemisch aus 1000 g (1 mol)

Methylpolyethylenglykol ( $M_w$  1000), 86 g (1 mol) Methacrylsäure, 144 g (2 mol) Acrylsäure, 0,45 g Phenothiazin, 12 g p-Toluolsulfonsäurehydrat und 250 g Toluol unter Durchleiten von Stickstoff 7 h auf 135°C erhitzt, bis sich kein Wasser mehr bildete. Die Säurezahl der bei 40°C lagerfähigen, flüssigen Veresterungsmischung betrug 79 mg KOH/g.

5 Ester 2

[0063] Analog zur Herstellung des Esters 1 wurde ein Gemisch aus 1000 g (1 mol) Methylpolyethylenglykol ( $M_w$  1000), 120 g (1,4 mol) Methacrylsäure, 101 g (1,4 mol) Acrylsäure, 0,45 g Phenothiazin, 12 g p-Toluolsulfonsäurehydrat und 250 g Toluol umgesetzt. Die Säurezahl der bei 40°C lagerfähigen, flüssigen Veresterungsmischung betrug 73 mg KOH/g.

Ester 3

[0064] Analog zur Herstellung des Esters 1 wurde ein Gemisch aus 1000 g (1 mol) Methylpolyethylenglykol ( $M_w$  1000), 189 g (2,2 mol) Methacrylsäure, 72 g (1 mol) Acrylsäure, 0,5 g Phenothiazin, 12 g p-Toluolsulfonsäurehydrat und 360 g Toluol 7 h umgesetzt, bis sich kein Wasser mehr bildete. Die Säurezahl der bei 30°C lagerfähigen, flüssigen Veresterungsmischung betrug 80 mg KOH/g.

Ester 4

[0065] Analog zur Herstellung des Esters 1 wurde ein Gemisch aus 1000 g (1 mol) Methylpolyethylenglykol ( $M_w$  1000), 301 g (3,5 mol) Methacrylsäure, 72 g (1 mol) Acrylsäure, 0,7 g Phenothiazin, 14 g p-Toluolsulfonsäurehydrat und 270 g Toluol 7 h umgesetzt, bis sich kein Wasser mehr bildete. Die Säurezahl der bei 20°C lagerfähigen, flüssigen Veresterungsmischung betrug 120 mg KOH/g.

Beispiel 1

[0066] In einem 2 l-Reaktor mit Gaseinleitungsrohr und Wasserabscheider wurden 500 g Wasser unter Durchleiten von Stickstoff bis zum Sieden erhitzt. Dann wurden gleichzeitig die Zulaufe 1 bis 3 gestartet: Zulauf 1: 350 g Ester 1; Zulauf 2: 55 g einer 8 gew.-%igen wäßrigen Natriumperoxodisulfatlösung; Zulauf 3: 15 g einer 40 gew.-%igen wäßrigen Natriumhydrogensulfatlösung. Zulauf 1 wurde in 6 h zudosiert, die Zulaufe 2 und 3 jeweils in 6,25 h.

[0067] Das Toluol wurde während der Polymerisation ständig als Azeotrop mit Wasser abdestilliert, das im Wasserabscheider in eine Wasserphase und eine Toluolphase getrennt wurde. Die Wasserphase wurde in den Polymerisationsreaktor zurückgeleitet, das Toluol wurde zur Wiederverwendung aufbewahrt. Nach Beendigung der Zulaufe wurde 1 h weiteres Wasser und restliches Toluol abdestilliert. Der Toluolrestgehalt in der Polymerisatlösung betrug < 20 ppm. Nach Abkühlen und Neutralisation mit 34 g 50 gew.-%iger Natronlauge auf pH 6,8 wurde eine klare 35 gew.-%ige Polymerisatlösung erhalten. Der K-Wert des Polymerisats betrug 33 und das Molgewicht  $M_w$  32 100.

Beispiel 2

[0068] Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen, jedoch wurden folgende Zulaufe verwendet: Zulauf 1: 350 g Ester 2; Zulauf 2: 55 g einer 8 gew.-%igen wäßrigen Natriumperoxodisulfatlösung; Zulauf 3: 15 g einer 40 gew.-%igen wäßrigen Natriumhydrogensulfatlösung. Zur Neutralisation wurden 30 g 50 gew.-%ige Natronlauge eingesetzt. Es wurde eine klare 35 gew.-%ige Polymerisatlösung vom pH-Wert 7,2 erhalten. Der K-Wert des Polymerisats betrug 33.

Beispiel 3

[0069] Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen, jedoch wurden folgende Zulaufe verwendet: Zulauf 1: 375 g Ester 3; Zulauf 2: 55 g einer 8 gew.-%igen wäßrigen Natriumperoxodisulfatlösung; Zulauf 3: 18 g einer 40 gew.-%igen wäßrigen Natriumhydrogensulfatlösung. Zur Neutralisation wurden 36 g 50 gew.-%ige Natronlauge eingesetzt. Es wurde eine klare 35 gew.-%ige Polymerisatlösung vom pH-Wert 6,8 erhalten. Der K-Wert des Polymerisats betrug 33.

Beispiel 4

[0070] Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen, jedoch wurden folgende Zulaufe verwendet: Zulauf 1: 350 g Ester 4; Zulauf 2: 56 g einer 8 gew.-%igen wäßrigen Natriumperoxodisulfatlösung; Zulauf 3: 33 g einer 40 gew.-%igen wäßrigen Natriumhydrogensulfatlösung. Zur Neutralisation wurden 52 g 50 gew.-%ige Natronlauge eingesetzt.

[0071] Es wurde eine klare 35 gew.-%ige Polymerisatlösung vom pH-Wert 6,9 erhalten. Der K-Wert des Polymerisats

betrug 31.

# B) Anwendung von erfindungsgemäßen Polymerisaten

- 5 **[0072]** Anhand des Mörteltests gemäß DIN 1164 bzw. EN 196 wurde die Zement dispergierende Wirkung der Polymerisate aus Beispiel 1 bis 4 untersucht. Die Polymerisate aus Beispiel 2 bis 4 wurden dabei in verschiedenen Systemen getestet.

Zement 1:

10

**[0073]** Die Einsatzmengen betragen:

- 15 2,15 g 35 gew.-%ige wäßrige Polymerisatlösung  
500 g Heidelberger Zement CEM I 32,5 R  
1350 g CEN-Normsand  
223 g Trinkwasser  
0,35 Gew.-% eines handelsüblichen Entschäumers auf Basis von Phosphorsäureestern, bezogen auf das Polymerisat.

- 20 **[0074]** In Tabelle 1 ist die verflüssigende Wirkung der Polymerisate auf die Mörtelmischung anhand der Ausbreitmaße nach 1, 30 und 60 min dargestellt.

Tabelle 1

25

Polymerisat aus Bsp.	Ausbreitmaß in cm gemäß DIN 1164 nach		
	1 min	30 min	60 min
1	21,0	19,3	17,5
2	19,6	19,2	18,3
3	22,5	20,8	19,0
4	22,9	19,2	16,9

30

Zement 2:

35

**[0075]** Die Einsatzmengen betragen:

- 40 2,15 g 35 gew.-%ige wäßrige Polymerisatlösung  
500 g Heidelberger Heidelberg CEM I 42,5 R  
1350 g CEN-Normsand  
208 g Trinkwasser  
0,35 Gew.-% eines handelsüblichen Entschäumers auf Basis von Phosphorsäureestern, bezogen auf das Polymerisat.

- 45 **[0076]** In Tabelle 2 ist die verflüssigende Wirkung der Polymerisate auf die Mörtelmischung anhand der Ausbreitmaße nach 1, 30 und 60 min dargestellt.

Tabelle 2

50

Polymerisat aus Bsp.	Ausbreitmaß in cm gemäß DIN 1164 nach		
	1 min	30 min	60 min
2	18,5	18,5	17,3
3	22,4	19,8	17,9
4	22,5	18,2	16,5

55



Zement 3:

[0077] Die Einsatzmengen betragen:

- 2,15 g 35 gew.-%ige wäßrige Polymerisatlösung
- 500 g Milke Zement CEM I 52,5 R
- 1350 g CEN-Normsand
- 203 g Trinkwasser
- 0,35 Gew.-% eines handelsüblichen Entschäumers auf Basis von Phosphorsäureestern, bezogen auf das Polymerisat.

[0078] In Tabelle 3 ist die verflüssigende Wirkung der Polymerisate auf die Mörtelmischung anhand der Ausbreitmaße nach 1, 30 und 60 min dargestellt.

Tabelle 3

Polymerisat aus Bsp.	Ausbreitmaß in cm gemäß DIN 1164 nach		
	1 min	30 min	60 min
2	23,0	18,1	16,8
3	25,1	20,1	18,5
4	20,6	17,4	16,2

## Patentansprüche

- Wasserlösliche Polymerisate von Estern aus Acrylsäure, Methacrylsäure und Alkylpolyalkylenglykolen, erhältlich durch azeotrope Veresterung einer Mischung von Acrylsäure (A), Methacrylsäure (B) und einem Alkylpolyalkylenglykol (C) mit einem Molgewicht  $M_w$  von 350 bis 4000, in der das Molverhältnis von (A) zu (C) 0,1 bis 4 : 1, das Molverhältnis von (B) zu (C) 1 bis 5 : 1 und das Molverhältnis der Summe von (A) und (B) zu (C) 2 bis 6 : 1 beträgt, in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels, das mit Wasser ein Azeotrop bildet, zu mindestens 85 Gew.-%, bezogen auf das Alkylpolyalkylenglykol (C), und anschließende radikalische Polymerisation des bei der Veresterung erhaltenen Gemisches in wäßrigem Medium, wobei man das organische Lösungsmittel während der Polymerisation azeotrop aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert und das abdestillierte Wasser in das Gemisch zurückführt oder durch Zufuhr von frischem Wasser ersetzt.
- Polymerisate nach Anspruch 1, bei denen als Alkylpolyalkylenglykol (C) ein Methylpolyalkylenglykol oder eine Mischung verschiedener Methylpolyalkylenglykole eingesetzt wird.
- Polymerisate nach Anspruch 1 oder 2, bei denen als Alkylpolyalkylenglykol (C) ein Methylpolyethylenglykol der Molmasse  $M_w$  500 bis 2000 oder eine Mischung dieser Methylpolyethylenglykole eingesetzt wird.
- Polymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 3, bei denen der Gehalt an organischem Lösungsmittel im erhaltenen Veresterungsgemisch vor der Polymerisation  $\leq 40$  Gew.-% beträgt.
- Polymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 4, bei denen die Säuregruppen nach, während oder vor der Polymerisation zumindest teilweise mit Basen neutralisiert werden.
- Polymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 5, bei denen die Polymerisation in Gegenwart von 0,1 bis 10 Gew.-% Polymerisationsregler, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere, durchgeführt wird.
- Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Polymerisaten von Estern aus Acrylsäure und Alkylpolyalkylenglykolen, **dadurch gekennzeichnet, daß** man es nach den Verfahrensschritten gemäß Anspruch 1 vornimmt.
- Verwendung von wasserlöslichen Polymerisaten gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 als Zusatz zu zementösen Systemen.
- Verwendung von wasserlöslichen Polymerisaten gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 als Verflüssiger für wasserhaltige

zementöse Systeme.

- 10.** Verwendung von wasserlöslichen Polymerisaten gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 als Mahlhilfsmittel für zementöse Systeme.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 02 00 9117

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
P, X	WO 01 94518 A (BASF AG ; MOHR BERNHARD (DE); NEUMANN PETER (DE); BERTLEFF WERNER ( ) 13. Dezember 2001 (2001-12-13) * Seite 11 * * Seite 9, Zeile 11 - Zeile 14 *	1	C08G65/332 C08L71/02 C08F290/06 C04B24/26
A	EP 0 884 290 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 16. Dezember 1998 (1998-12-16) * Beispiel 3 * * Anspruch 1 * * Seite 5, Zeile 36 - Zeile 37 *	1-10	
P, A	WO 01 40337 A (BUECHNER KARL HEINZ ; RAUBENHEIMER HANS JUERGEN (DE); BASF AG (DE); ) 7. Juni 2001 (2001-06-07) * Anspruch 1 *	1-10	
A	US 6 214 958 B1 (LE-KHAC BI ET AL) 10. April 2001 (2001-04-10) * Beispiel 1 *	1-10	
A	EP 0 989 108 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 29. März 2000 (2000-03-29) * Seite 9, Zeile 9 - Zeile 20 * * Seite 6, Zeile 27 - Zeile 30 * * Beispiele 1-17 *	1-10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C08G C08L C04B C08F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>DEN HAAG</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>16. September 2002</b>	Prüfer <b>O'Sullivan, T</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1533 (01/02) (PACT-2)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 00 9117

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

16-09-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0194518 A	13-12-2001	DE 10028216 A1	13-12-2001
		AU 7844001 A	17-12-2001
		WO 0194518 A1	13-12-2001
EP 0884290 A	16-12-1998	BR 9802372 A	14-12-1999
		CN 1201766 A	16-12-1998
		EP 0884290 A2	16-12-1998
		JP 3285820 B2	27-05-2002
		JP 11060302 A	02-03-1999
		JP 11071151 A	16-03-1999
		JP 3221399 B2	22-10-2001
		JP 11071152 A	16-03-1999
		US 6166112 A	26-12-2000
WO 0140337 A	07-06-2001	DE 19957177 A1	02-08-2001
		AU 2505901 A	12-06-2001
		BR 0015848 A	16-07-2002
		WO 0140337 A2	07-06-2001
US 6214958 B1	10-04-2001	AU 6079700 A	13-02-2001
		EP 1218427 A1	03-07-2002
		WO 0107494 A1	01-02-2001
		US 2001001797 A1	24-05-2001
EP 0989108 A	29-03-2000	CN 1256265 A	14-06-2000
		EP 0989108 A2	29-03-2000
		JP 3094024 B2	03-10-2000
		JP 2000159882 A	13-06-2000
		US 6265495 B1	24-07-2001
		JP 2000212128 A	02-08-2000

EPO FORM 1/01

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82